

## Direct oxygen injection into bubble column reactors

**Publication number:** CN1195577

**Publication date:** 1998-10-14

**Inventor:** KINGSLEY JEFFREY PAUL (US); DAY ROGER WILLIAM (US); LITZ LAWRENCE MARVIN (US)

**Applicant:** PRAXAIR TECHNOLOGY INC (US)

**Classification:**

**- international:** *B01F3/04; B01J10/00; B01J19/00; B01J19/24; C07B41/00; C07C27/12; C07C35/08; C07C45/33; C07C51/235; C07C53/08; C07C63/26; C07C409/08; C07C409/10; C07C409/20; B01F3/04; B01J10/00; B01J19/00; B01J19/24; C07B41/00; C07C27/00; C07C35/00; C07C45/00; C07C51/16; C07C53/00; C07C63/00; C07C409/00; (IPC1-7): B01J10/00*

**- European:** B01F3/04C1; B01J10/00J; B01J19/00E; B01J19/24; C07C45/33; C07C409/10; C07C409/20

**Application number:** CN19971020840 19971209

**Priority number(s):** US19960766603 19961212

**Also published as:**



EP0847800 (A2)  
US5994567 (A1)  
MX9709967 (A)  
JP10330292 (A)  
EP0847800 (A3)

more >>

**Report a data error here**

Abstract not available for CN1195577

Abstract of corresponding document: **US5994567**

The invention is directed to a liquid phase oxidation process, wherein a first oxygen-containing gas is injected into the lower portion of a bubble column reactor vessel containing an oxidizable organic liquid. A second oxygen-containing gas is further injected into the reactor at a point or points wherein the liquid is substantially depleted in dissolved oxygen prior to said injection. Oxygen from both the first and second oxygen-containing gases is used to oxidize the organic liquid.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B01J 10/00



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97120840.9

[43]公开日 1998 年 10 月 14 日

[11] 公开号 CN 1195577A

[22]申请日 97.12.9

[30]优先权

[32]96.12.12[33]US[31]766,603

[71]申请人 普拉塞尔技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 J·P·金斯莱 R·W·戴  
L·M·利茨

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

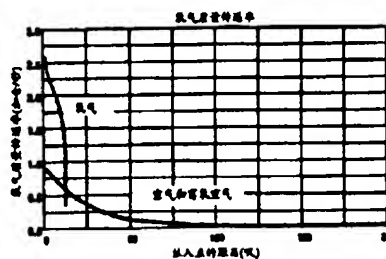
代理人 王其源

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 向泡罩塔反应器内注入氧气

[57]摘要

本发明涉及液相氧化方法，其中将第一种含氧气体注入到含有能氧化的有机液体的泡罩塔反应器容器的下部。再将第二种含氧气体在一处或多处注入到反应器内，其中在所述的注入之前，液体基本上耗尽了其中的氧气。第一和第二种含氧气体中的氧气用于氧化有机液体。



## 权 利 要 求 书

1. 一种液相氧化方法, 所述方法包括:
  - a) 提供一含有机液体能进行氧化作用的反应器容器;
  - 5     b) 注入第一种含氧气体进入所述容器的底部, 使所述的第一种含氧气泡流向上通过所述容器, 引起所述有机液体上流; 和
  - c) 在至少一溶解氧气不足处注入第二种含氧气体进入所述反应器。
2. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于所述的第一种含氧气体是空气。
3. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于所述的第二种含氧气体是含有至少  
10   70% 体积纯度的氧气。
4. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于与没有将所述第二种含氧气体加入到反应器内的方法比较, 提高了该氧化方法的收率。
5. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于与没有将所述第二种含氧气体加入到反应器内的方法比较, 增加了在反应器中氧气的利用。
- 15   6. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于加入的所述第二种含氧气体的有效量以能降低所述第一种含氧气体的量, 以致在所述的氧化工艺中生产的氧化产品量至少大于没有将所述的第二含氧气体加入到反应器中的工艺生产的氧化产品量。
7. 按照权利要求 1 或 6 的方法, 其特征在于基本上降低了在所述的液相氧化工艺中二氧化碳副产物的生产。  
20
8. 按照权利要求 1 或 6 的方法, 其特征在于在所述的氧化工艺期间, 反应容器含有在其中未反应的所述有机液体的上方的头部空间, 反应副产物氧化工艺期间聚集, 其中在所述头部空间的氧气量的浓度在爆炸极限以下。
9. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于所述的有机液体选自异丙基苯, 环  
25   己烷, p-二甲苯, 蒽氢醌和乙醛组成的组。
10. 按照权利要求 1 的方法, 其特征在于在所述的反应器内, 注入的第一种含氧气体形成循环流型, 所述的循环流型促进了所述有机液体的混合, 其中注入含有所述的第二种含氧气体的方法基本上不影响所述的循环流型。
11. 按照权利要求 1 的方法其特征在于所述的反应器容器不含机械搅拌装  
30   置。

## 说明书

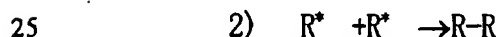
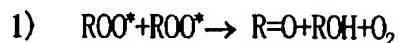
### 向泡罩塔反应器内注入氧气

5 本发明涉及在泡罩塔反应器内基于空气进行的氧化反应。特别是本发明适用于改进产品的质量和反应器的性能特性，包括产品的收率，氧气利用和生产率，在这种反应中，直接将氧气注入反应器中。

泡罩塔反应器 (BCRs) 由于其维护简单，以廉价的装置进行气体与液体反应、特别是有机化学的液相氧化反应的混合和反应而被广泛的用于化学工业  
10 中，在大部分（不是全部）的液相氧化作用中，在液体中发生同溶解的氧气进行氧化反应，而不是同气泡氧发生氧化反应。因此，氧气的溶解率通常在工艺中是第一要素。

在它的最简单的形式中，作为用于液相氧化反应的 BCR 包括一个液体塔，向其底部注入反应气体例如空气或富氧空气（如含有高达 40V% 氧气的空气）。  
15 注入气体的浮力引起气泡使流体流向上。这种向上的气泡流吸引周围的液体向上。由于气泡的浮力向上流的液体量超过通过塔的净液体流。因此在有许多或大气泡存在的区域内的液体的上流必需通过在这种气泡稀少的区域内液体的下流来抵销。在这种方式中，形成的液体循环流型对于 BCR 的特定几何形状是唯一的。因为 BCR<sub>g</sub> 没有机械搅拌，注入反应物气体的作用是用于混合液体。

20 大部分有机化合物的液相氧化作用是由自由基链机理发生。一般，该机理过程有四个步骤：开始、增长、支化和终止。自由基的终止包括自由基的结合。由于二个基团在与氧反应之前相互反应，在终止反应中产生了高分子量的副产物。正常的终止反应如下：



在上述的反应中，ROO\* 是过氧化基，R\* 是烃基。在充足的氧存在下，ROO\* 基的浓度相对较高，二个 ROO\* 基的反应以反应 1 占主导。然而，如果氧不充分，在反应器内的缺氧区域，二个基的反应以反应 2 成为主要的，这样就形成了不希望有的高分子量的副产物。另外，形成的这些副  
30 产物，复合将增加了终止率超过了增长率，因而降低了整个的反应率。

高分子量的副产物一般带有颜色，从最后的产品中去除它非常困难。这样，即使这种不需要的副产物浓度很低也会使产品贬值。因此，消除反应 2 的自由基路径能使产品增值，在一些情况下，可以大大提高反应的选择性。

在这种形式的反应器中，富含高达 40%氧气的空气可被用于提高生产率。

- 5 然而使用富氧空气可形成具有不希望的高反应率的反应器区域，并且常常形成不希望的超高温。的确，这常常是将空气输入反应器的一个问题。不利的是，这种高温可促使在这些区域生成副产物例如二氧化碳，并且降低诸如所希望的产品收率和/或反应器的生产率。

- 10 用 BCRs 的另一个问题，由于所形成的流型，气体在液体中的分布不是均匀的。而在有机化学的基于空气进行的氧化作用中，贫氧空气泡占有反应器的大部分。在这些泡和供给的空气和/或富集的空气泡之间的结合导致大泡羽状物的生成，上述的大泡羽状物是从其尺寸来说的，它们不能充分的传递氧气。因而，即使在废气流中出现氧，事实上，反应也是缺氧的。在实际中，由于不能进行充分的质量传递，仅提供大约 80%的空气或富氧空气用于氧化作用。- 15 不利的是，剩余的氧收集在反应器的头部空间，并且可形成爆炸危险。

- 20 在一些 BCR 系统中，供给空气或富氧空气反应的区域有意识的保持超过的温度，以保证在供给的气泡结合之前反应。这种操作的原因是为了促使氧化作用并且保持在废气流中的氧气浓度在爆炸极限以下。不利的是，在这种温度下操作同样可促使生成在这些区域内的例如二氧化碳这样的不希望的副产物，并且降低所希望产品的收率和/或反应器的生产率。我们应当注意术语“爆炸限”指的是氧气的浓度，在该浓度气流会产生爆炸。这种爆炸限随反应物和工艺条件的不同而不同，而对于本领域的技术人员说来是公知的。

- 25 另外一些专业人员尝试通过破裂结合的气泡在反应器内以几个阶段重新分布气体进料，这样来提高氧气质量传递的表面积。重新分布的方法包括使用多孔塔盘和/或填料。这些选择的每一种都有一些缺点。例如，除了增加反应器的复杂性外，它们还增加了金属表面积，在大多数自由基反应中，由于不希望在金属表面促使自由基的重新结合，所以这是不希望的。同样，在反应器中附件的存在基本改变了循环模式并且实际上降低了反应器的生产率。因而，在本领域中需要提供一种简单的、比较充分的方法用于防止在 BCRs 中生成副产物。- 30 物。

本发明的目的在于提供一种用于在泡罩塔反应器中进行液相氧化的方法，以降低生成副产物。

本发明的另一个目的在于提供一种用于在泡罩塔反应器中进行液相氧化的方法，以降低生成副产物，同时保持或提高反应器的生产率。

5 上述的和其它目的对于本领域的专业人员在阅读过这些公开的内容后是显而易见的，通过本发明的方法可以实现上述的目的，其一个方面是：

一种液相氧化方法，所述的方法包括：

a) 提供一含有有机液体能进行氧化作用的反应器容器；

b) 注入第一种含氧气体进入所述容器的底部，使所述的第一种含氧气泡流  
10 向上通过所述容器，引起所述有机液体上流；和

c) 在所述的其中溶解的氧气不足的有机液体内的至少一处注入第二种含氧气体。

本发明的另一个方面是用于进行液相氧化作用的设备，其中设备包括：

a) 一含有有机液体能够进行氧化的反应器容器；

15 b) 一与反应器容器内部连接的第一注射器，用于注入第一含氧气体进入反应容器的通过所述反应容器的通道；和

c) 设置至少一个附加的注射器，在所述的溶解氧不足的有机液体内的至少一处加入第二种含氧气体进入所述反应器容器。

在本文中使用的术语“底部”意指反应器容器的下部。

20 从如下的参考的实施例和附图的描述中，本领域的专业人员可以清楚的了解本发明的其它目的，特征和优点。

图 1 是通过模拟试验获得的从空气和氧气泡进入液体的氧气的质量传递（或溶解）率的比较图示。

图 2 是本发明的一个实施例的断面主视图。

25 图 2a 是本发明的一个实施例的断面俯视图。

图 3 是本发明的一个实施例的断面主视图。

图 3a 是本发明的一个实施例的断面俯视图。

图 4 是本发明的一个实施例的断面主视图。

图 4a 是本发明的一个实施例的断面俯视图。

30 我们的模拟试验显示从氧气泡进入液体的氧气的质量传递比从空气泡或

富氧空气泡进入液体的质量传递快一些，从图 1 中示出了我们模型预测的从气泡进入有机液体的氧气质量传递。

在这个模型中，由纯氧气泡，富氧（氧气含量 25 % 体积）空气泡或由空气（氧气含量 21 % 体积）将同样的总氧气量加入到液体中，将从氧气泡的氧气质量传递率与从空气泡或富含达 25 % 氧的空气泡的质量传递率进行比较，  
5 由于惰性氮的存在，在空气泡和富空气泡中的氧气浓度由于氧气被传递的气泡外部而降低了。

相反，在氧气泡中的氧气浓度则保持恒定，则氧气传递率的任何减少仅仅是由于气泡减少引起的原有面积的降低。这个模型假定氧气，空气，富氧空气  
10 泡所有的在开始时是一样大小的，气泡没有结合，没有溶剂蒸发成为气泡。

在实际中，溶剂蒸发给予质量传递的影响是显著的。另外，由于高浓度的氮气存在，空气和富氧空气泡会很大程度结合，它们持续从注入点直到它们逃逸的通过液体的上表面，并且这些气泡由于它们上升通过液体、净压力下降还会体积膨胀。例如通过适宜的的注射器设计，通常，注入氧气泡的大小可为 1  
15 毫米。这种应用是显著的，在这些泡中的氧气溶解得那么快以至于它们几乎没有结合。相反，空气泡结合并且可生长达到 5cm 或更大。我们的模拟显示，用空气或富氧空气泡与纯氧比较，氧气质量传递率的范围小于全二个数量级。对于那些反应可通过氧气的质量传递率来限制，提高质量传递率同这些小氧气泡有关，而提高质量传递率可使化学反应率较高。

20 本发明将参考附图 2 - 4a 详细讨论，在这些图中，代号表示相同的普通元件。计算流体动力学（CFD）模化显示，对于典型 BCR，注入反应物气体进入进入反应器底部，显示二种可能的流动模式。第一种示于图 2。

图 2 示出含有有机溶剂的能进行氧化的反应器容器 1。对于本发明的目的，一般，反应器容器的纵横比（高对直径）为 6 - 8 之间。然而，反应容器  
25 具有的纵横比小至 2 或大于 10 也是可以的。

有机溶剂包括但不限于于此，异丙烯苯氧化生成异丙烯苯氢过氧化物，环己烷氧化生成环己酮和环己醇的混合物，在工艺中氧化 P - 二甲苯生成二甲基对苯二酸酯或对苯二酸，蒽氢醌氧化生成过氧化氢的前体过氧蒽醌，和氧化乙醛生成乙酸。

30 在典型的 BCR 中，如果第一种含氧气体是空气或富氧空气（氧气含量高达

40%体积), 通过注射器 2 将其注入接近反应器直径中心的反应器容器的底部, 它将在一或二反应器直径内结合成为直径达 5cm 或更大的气泡。反应器的中心部位将激烈的产生具有净上流的气体。这种流体流将引起有机液体反应物在容器 1 内上升, 如向上的箭头描述。当上流的反应物接近于反应器的顶部, 5 它改变方向其循环流型在容器 1 内向下流, 如向下的箭头描述。由于在气泡中含有的气体释放入在反应器顶部的头部空间, 接近反应器 1 壁的区域 4 将有几乎没有气体存在的下流液体, 由于反应继续在溶解的氧气和有机液体之间进行, 而液体基本上耗尽了氧气。在该区域 4 中溶解氧不充分, 将含有至少 70% 体积的, 优选至少 90% 体积的第二种含氧气体通过至少一个注入喷嘴 6 注入 10 反应器。在下限小于 70% 体积的更多的惰性氮气可加入该方法中, 如此, 改变了反应器的流动模式。在一可供选择的实施例中, 如图 2a 所示, 氧气注入器可是有几个孔的或喷嘴的管环状 6, 设置在反应器 1 的周边内。

如图 3 所示, 如果第一种含氧气体通过注射器 2 在接近壁处注入容器 1 的底部, 它将趋向于接近壁再次结合成为大的气团 3。接近壁的有机液体趋向于 15 上流, 如箭头所示。而在反应器中心的液体具有如箭头所示的净下流。再次, 在气泡中的气体释放入反应器的头部空间, 因此容器 1 的中心 5 趋向于几乎没有气体, 并且基本上耗尽了氧气。进入该区域的是通过至少一个注入喷嘴 6 注入容器的第二种含氧气体。在一个如图 3a 所示的可供选择的实施例中, 氧气注入器可是有几个孔的或喷嘴的管环状 6, 设置在反应器 1 的周边内。

20 如上提出的, 该区域基本上耗尽了溶解的氧气, 发现该区域在反应器的部分内是净下流液体。从由于缺氧造成的不希望有的高分子量的副产物存在可以证实该区域存在着溶解氧不充分。流体流模式(试验和基于计算)可用来确定注入氧气的最佳位置。

25 这些下流区域的准确位置对反应器的几何形状、内部挡板和热传递表面的存在和注入器的几何形状是敏感的, 而上述本领域的普通专业人员可以判定。

如讨论的, 这些区域没有任何有效的氧气质量传递给它们, 并且在典型的反应系统中, 通常基本耗尽了氧气。如这样, 在这些位置注入所述第二种含氧气的任意气泡将会很快的溶解。这些氧气泡与所述第一种含氧气泡比较直径很小(1mm 级), 因此几乎没有浮力。由于它们很快耗尽了, 几乎不可能聚合氧 30 气泡并且浮起。因此一般它们将不影响反应器的水力学。



本领域的专业人员将能准确估计在任何特定的氧化作用中使用的氧气量，它们与供给的空气或富氧空气中的加入的氧气量有关，很大程度取决于氧化的特征，例如包括特定液体，与氧化作用有关的操作条件等。如此，通过第二种含氧气体加入的氧气量可大于或小于从第一种含氧气体加入的氧气量。

- 5       用氧气全部替换空气在现有的 BCRs 中不容易实现，这是由于部分的存在着与在反应器的头部空间的高浓度氧气有关的爆炸危险。不能用氧气替换空气的另一个原因是在容器中的空气中的惰性氮气提供的浮力引起搅拌作用以混合液体。

10       本发明的一个供选择的实施例包括多个氧气注入点。由于 BCRs 趋向于大的长度对直径比，这些注入点可以设置在沿着耗尽氧气的液体下流几个位置。在这个实施例中，在图 4 中示出的注射器 9 用来注入所述的第二种含氧气体。在一可供选择的实施例中，氧气注入器可包括有几个孔的或喷嘴的管环状系列 9，设置在反应器 1 的周边内。

15       本发明提供几个优点，例如由于改善了与注入的第二种含氧气体相关的质  
量传递，可以采用加入高达 100% 这种气体。因为本发明的这种工艺，提供了超过上述讨论的传统的浓缩工艺的改善了的效率和价格优势，氧气利用一般为 80%。另外，因为采用了加入的氧气高达 100%，与在反应器的头部空间内的过量氧气相关的爆炸危险基本上可通过从液体表面外部升起的空气或富氧空气  
气泡中的剩余氧气来确定。

20       通过上述讨论揭示，通过促使在上述指明的区域中自由基反应，遏制生成不希望有的相关的副产物。从而，由于在缺氧的情况下进行反应生成不希望有的副产物的反应物被氧化，改善了产品的收率，从而获得了较高纯度的产品。

25       另外，由于几乎没有附加的惰性气体存在，通过存在附加的惰性气体泡，反应器的全循环模式基本上没有被破坏。相反，阶段注入空气进入这些下流区域将改变循环流型，这是因为空气中的高氮气含量将趋向于驱动气泡逆着流体  
流向上。这将导致不希望随之产生的例如在反应器内的不良的液体循环流型以及伴随的不充分的热传递。

30       本发明的另一个优点是有关反应器的生产率。在以前没有被使用的反应器区域（因为它们所含的氧气不足以支持反应），现在由于采用了本发明的方法而被使用了。

进而，本发明适用于由于在供给的空气或富氧空气处存在高温区域，从而形成过量二氧化碳副产物的那些反应器。在该位置，本发明通过降低最初的空气或富氧空气输入量以便降低在该区域的液体温度可按需改进优选产品的收率和/或反应器的生产率。根据本发明通过在加入第二种含氧气体区域内获得的产品收率和反应器的生产率，使在该区域损失的生产率（例如所希望的反应产品量）得到补偿或者超过。

本发明还适用于那些反应器，使空气/富氧空气反应区域的温度有意识的保持较高以便保持在废气流中的氧气在爆炸水平以下。这种高温常常导致生成不希望的副产物例如二氧化碳，从而降低潜在的收率。虽然本发明的方法可以将空气/富氧空气流降低到某一个点，其中在较低的优选的温度下，废气流中的氧气浓度将在爆炸水平或极限以下。根据本发明通过在加入第二种含氧气体区域内获得的产品收率和反应器的生产率，使在该区域损失的生产率（例如所希望的反应产品量）得到补偿或者超过。

最后，该技术由于降低了每单位产品所要求的空气压缩能量，从而提供了附加的经济效益。这是因为本发明不用增加供给的压缩空气量就能够提高反应器的生产率。总而言之，一方面可以保持反应器的生产，而另一方面可以降低供给的空气量。

通过一个或多个附图可方便的了解本发明的特征，根据本发明，每个特征可以和其它特征相结合。据此本领域的专业人员可以推荐可供选择的方案，但都应视为包括在后续的权利要求的范围之中。

# 说明书附图

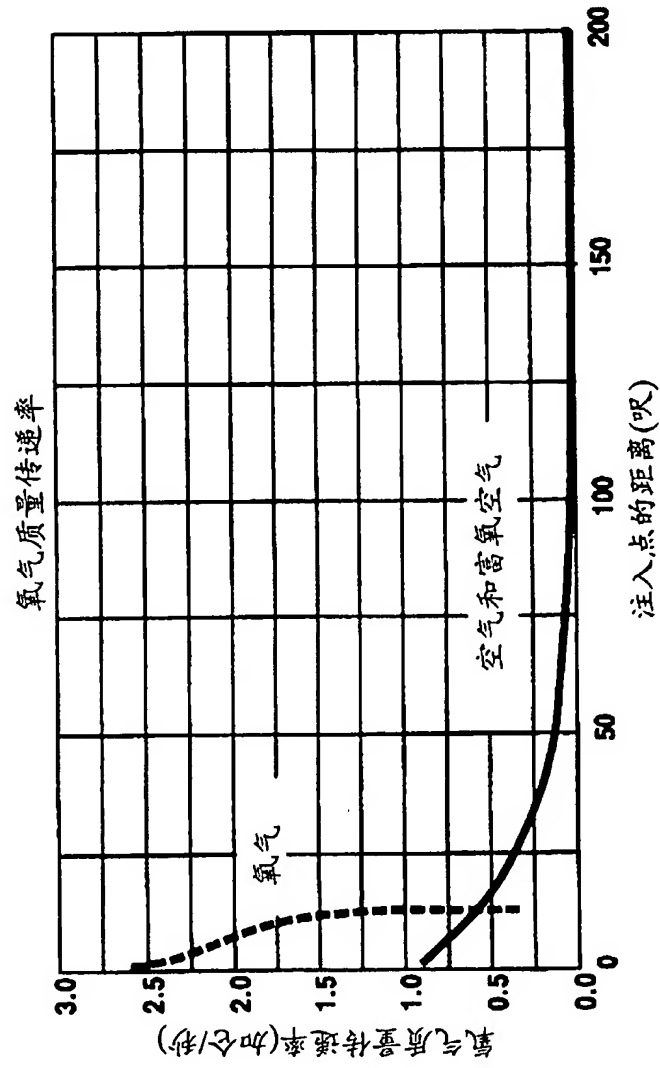


图 1

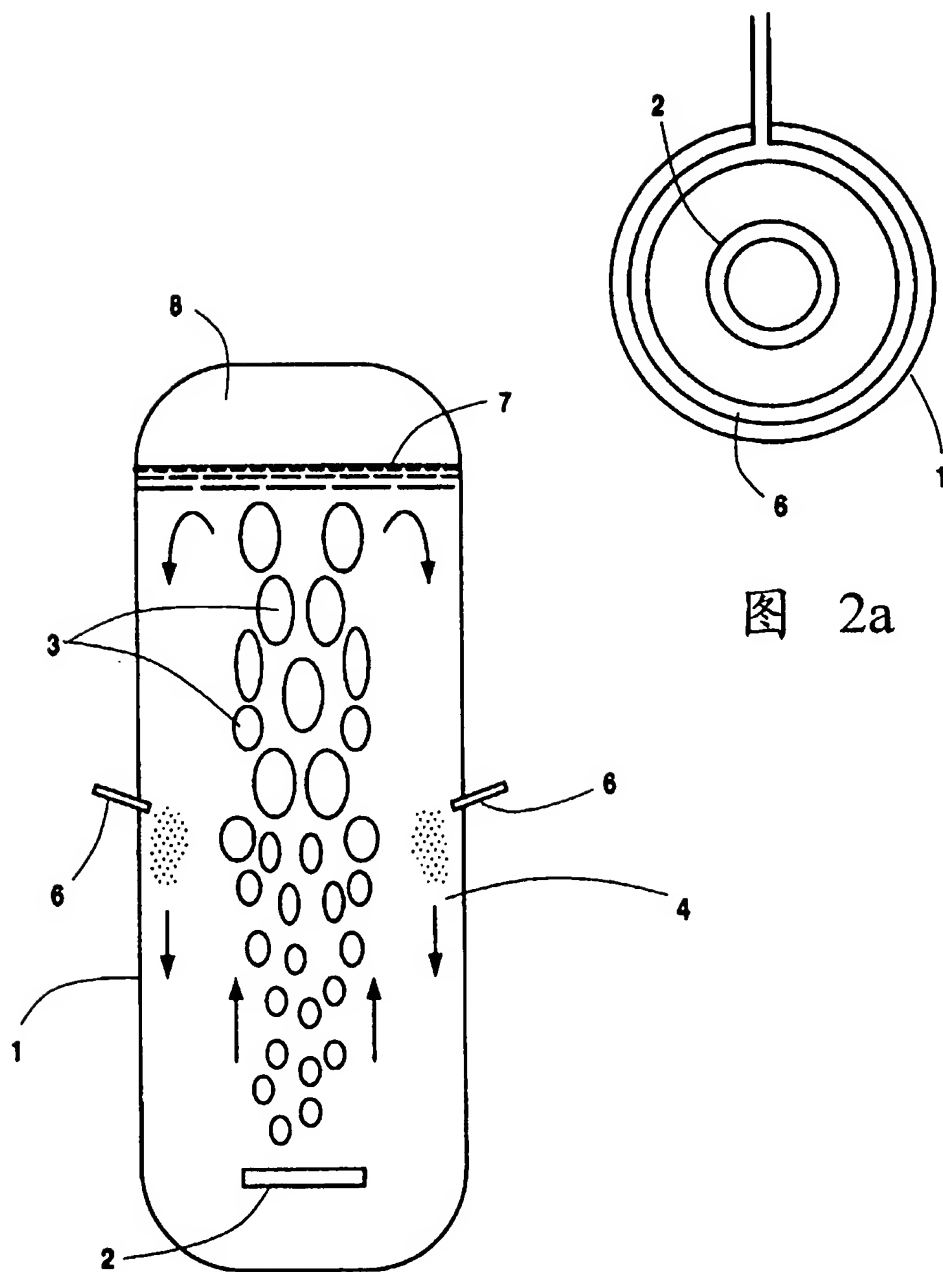


图 2a

图 2

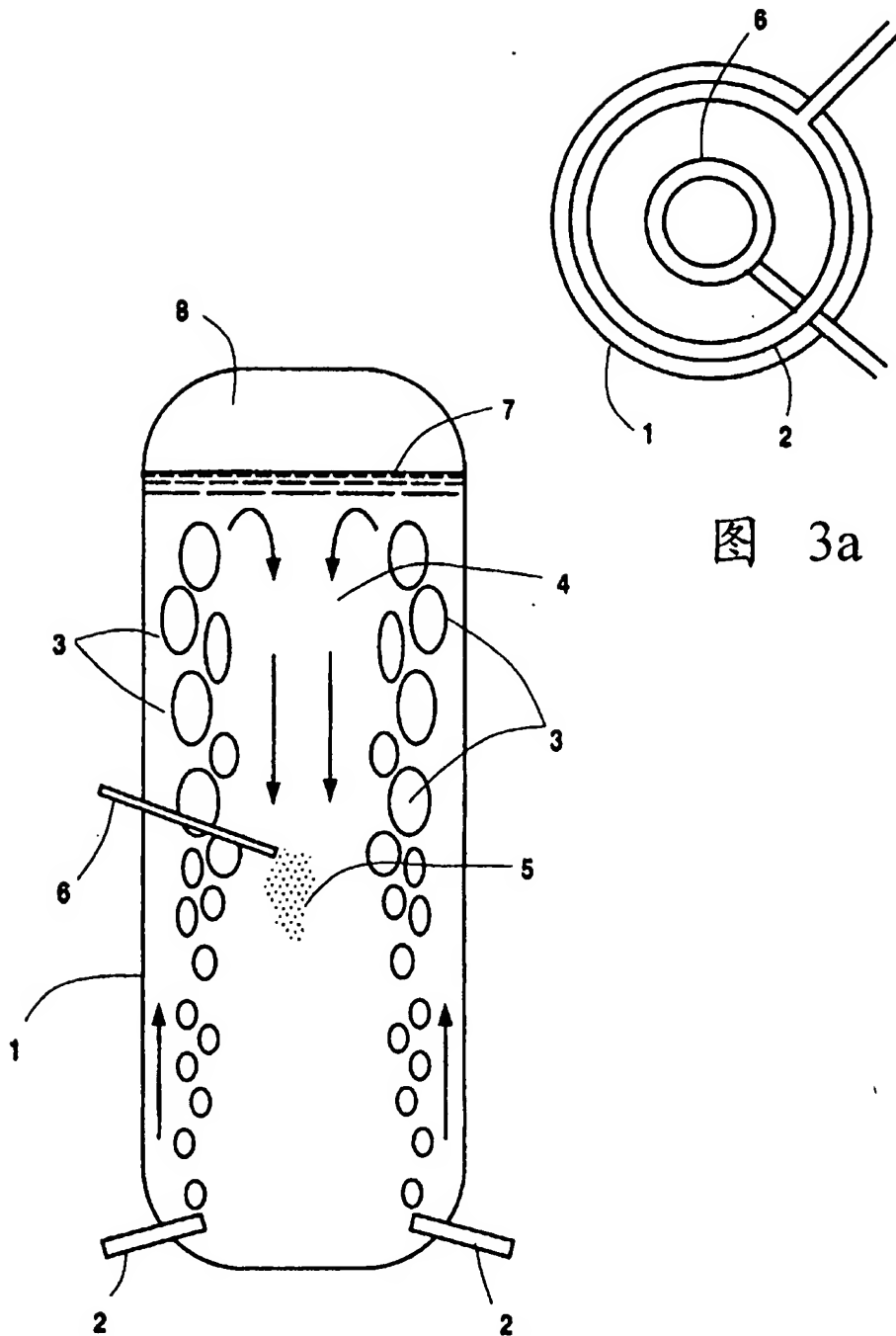


图 3a

图 3

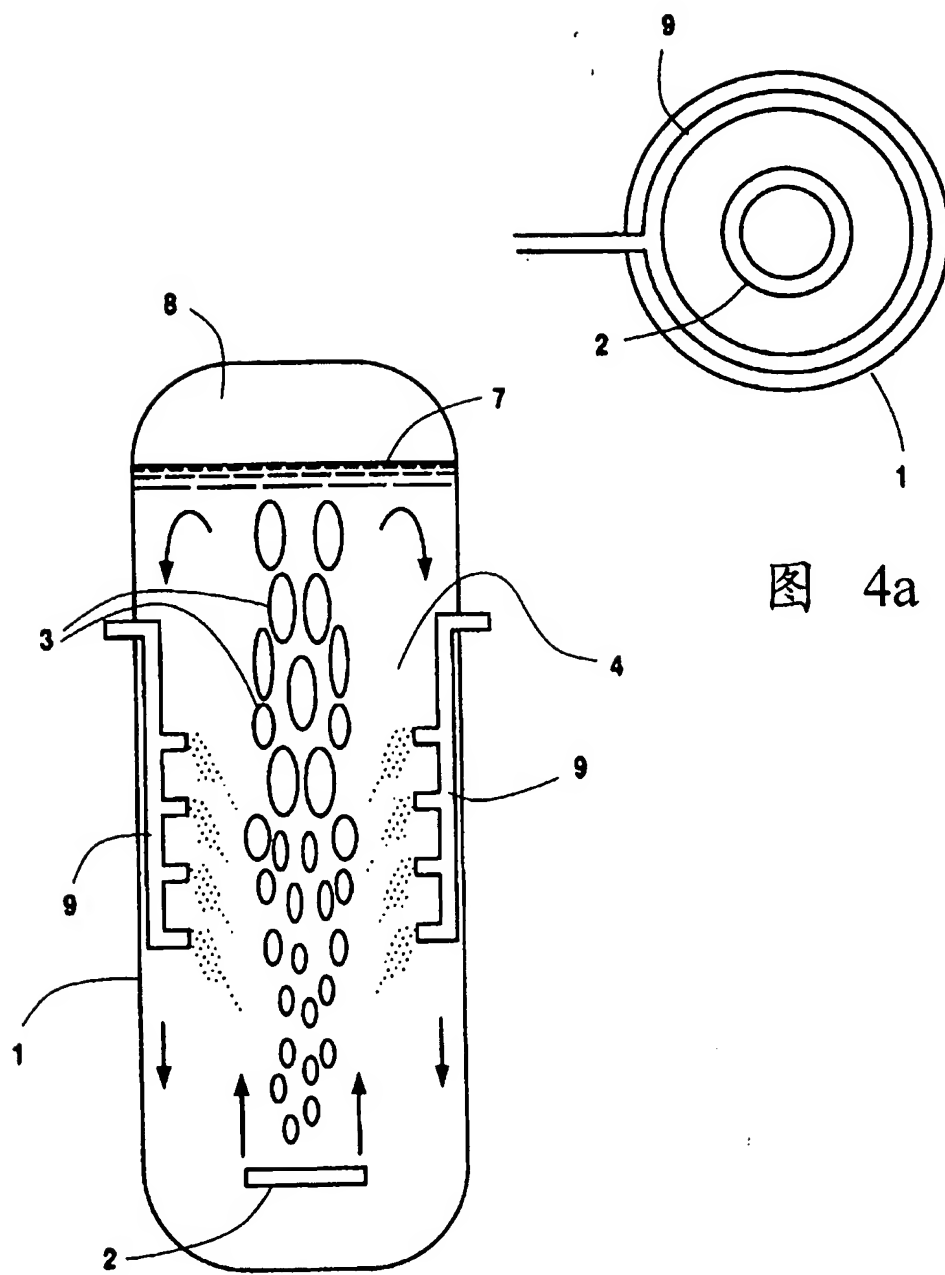


图 4a

图 4